

⑫ 公開特許公報(A) 平4-164970

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月10日

C 09 D 4/06

PEN

7242-4 J

C 08 J 7/04

PDS

7258-4 F

C 09 D 4/06

7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光重合性樹脂組成物、カラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物及びこれらの硬化物

⑮ 特 願 平2-290895

⑯ 出 願 平2(1990)10月30日

⑰ 発 明 者 横 島 実 茨城県取手市井野2291

⑱ 発 明 者 大 久 保 哲 男 山口県宇部市大字中野開作92

⑲ 発 明 者 笹 原 数 則 山口県下関市長府安養寺1-17-16

⑳ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

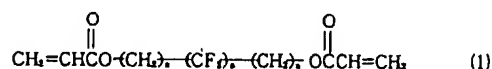
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

光重合性樹脂組成物、カラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物及びこれらの硬化物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. グリシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合体(エポキシ当量は200~3000)(A)と一般式(I)で表される化合物(B)



(式中、nは1又は2、aは4又は6である。)

とを含むことを特徴とする光重合性樹脂組成物。

2. グリシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合体(エポキシ当量200~3000)(A)と請求項1に記載の一般式(I)で表される化合物

(B)とを含むことを特徴とするカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物。

3. 請求項1又は請求項2に記載の光重合性樹脂組成物の硬化物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、光重合性樹脂組成物、特に液晶の表示装置あるいは撮像素子に使われるカラーフィルターの保護膜用光重合性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

(従来の技術)

従来、カラーフィルターの段差を平滑にするために、及び、後工程での薬品処理や加熱からカラーフィルターを保護する目的で、印刷あるいはスピンコート法等によりカラーフィルターの表面上に保護膜を設けている。この様な保護膜用の樹脂としては、現在、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂又はエポキシ系樹脂が用いられている。さらに、耐熱性を改良したポリイミド系樹脂が例えば、特開平1-156371号公

法等に提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

前記アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂は、耐熱性が小さく更に耐薬品性が劣るため、膜を形成させた後の加工工程で制約を受ける。一方、エポキシ系樹脂あるいはポリイミド系樹脂は、耐熱性、耐薬品性等には優れているが、熱硬化性のため、保護膜の微細パターン形成には適していないという問題がある。本発明の目的は、特に塗布した場合にカラーフィルター中の染料を抽出することがなく、微細パターンの形成が容易で、耐熱性、密着性が良好な保護膜(硬化膜)を与えるカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

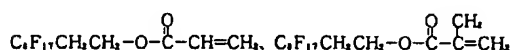
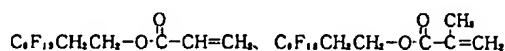
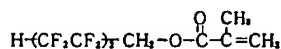
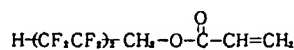
(課題を解決するための手段)

本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

1. グリシジルメタクリレートとフッ素含有の

リシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物(例えば

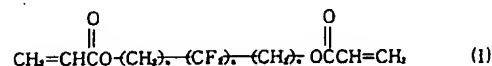


等を挙げることができる。)をアゾビスイソブチルニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて共重合させることによって得ることができる。グリシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合体(A)は、市場より容易に入手することができる。例えば、根上工業(株)製、F-1、F-2、F-3、F-4等である。

エチレン性不飽和基含有化合物との共重合体

(エポキシ当量は200~3000)(A)

と一般式(1)で表される化合物(B)



(式中、nは1又は2、aは4又は6である。

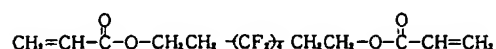
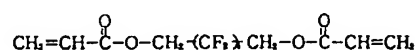
とを含むことを特徴とする光重合性樹脂組成物又はカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物。

2. 第1項記載の光重合性樹脂組成物又はカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物の硬化物に関する。

以下、本発明の組成物(以下、光重合性樹脂組成物及びカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物を単に組成物と言う。)の各構成成分について説明する。

グリシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合体(エポキシ当量は200~3000)(A)は、グ

一般式(1)で表される化合物(B)の具体例としては、



等を挙げることができる。これらは、単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。本発明における一般式(1)で表される化合物(B)の使用量は、グリシジルメタクリレートとフッ素含有のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合体(A)、100重量部に対して10~500重量部が好ましく、特に好ましくは50~200重量部である。

本発明の光硬化性樹脂組成物及びカラーフィルター保護膜用光硬化性樹脂組成物はこれらを使用するに当たってまたは前もって光重合開始剤(C)及び光カチオン重合触媒(D)を配合し

て使用するのが好ましい。

その光重合開始剤(C)の代表的なものとしては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン2-エチルアントラキノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-シイソプロピルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、4-(2-アクリロイル)オキシエトキシフェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン等を挙げることができる。これらは、単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

さらに、斯る光重合開始剤(C)は、必要に応じて光増感剤、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等の単独あるいは2種以上と組合せて用いることができる。これら光重合開始剤(C)の好ましいものとしては、2-メチル-1-[4-(メチルチ

オ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-シイソプロピルチオキサントン等を挙げることができる。

光重合開始剤(C)の使用量は、(A)成分+(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは、1~5重量部である。

光カチオン重合触媒(D)の代表的なものとしては、例えば、米国特許第3379653号明細書に記載の1種若しくはそれ以上の金属フルオロ硼酸塩及び三弗化硼素の錯体、米国特許第3586616号明細書に記載のビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)メタン金属塩、米国特許第3708296号明細書に記載のアリールシアゾニウム化合物、米国特許第4058400号明細書記載の第V Ia族元素の芳香族オニウム塩、米国特許第4069055号明細書記載の第V a族元素の芳香族オニウム塩、米国特許第4086091号明細書記載の第Ⅲ

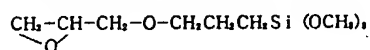
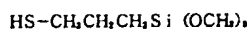
a-V a族元素のジカルボニルキレート、米国特許第4139655号明細書記載のチオピリリウム塩、米国特許第4161478号明細書記載のMF₂アニオン(ここでMは、P、A、及びS bより選択される)を有する第V Ia族元素、米国特許第4231951号明細書記載のポリアリールスルホニウム錯塩、米国特許第4256828号明細書記載の芳香族イオドニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩を包含する。最も好適な光カチオン重合触媒は、ポリアリールスルホニウム錯塩である。これらの塩類の幾種かは、たとえばFC-508若しくはFX-512(ポリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフエート及びFC-508(3Mカンパニー社製)、あるいは、UVE-1014(ゼネラルエレクトリック・カンパニー社製、ポリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモン塩)SP-170、SP-150(旭電化工業、ポリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフエート、ポリアリールスルホニウムヘキ

サフルオロアンチモネート)として販売されているように市販品を入手することができる。これら光カチオン重合触媒(D)は、1種または2種以上を任意の割合で混合して使用する事ができる。

光カチオン重合触媒(D)の使用量は、(A)成分+(B)成分の総量100重量部に対して0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~2重量部である。

本発明の組成物には、使用にさいしての取扱いを容易にするために溶剤類を使用することが好ましい。溶剤類としては、エチルセロソルゴ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メチルエチルケトン等を挙げることができる。有機溶剤の使用量は、(A)成分+(B)成分+(C)成分+(D)成分の総量を100重量部としたときに、好ましくは30~900重量部、特に好ましくは100~500重量部である。本発明の組成物は、各成分を常温~80℃で混合、溶解して得ることができる。

本発明の組成物には、更に必要に応じてエポキシ硬化剤（例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールフェノールノボラック等）、光安定剤、酸化防止剤、シランカップリング剤（例えば



等）、レベリング剤等を加えることができる。

本発明の組成物は、溶剤を除去した後、常法により紫外線等の光を照射し、必要により更に加熱することにより硬化物とすることができる。次に、本発明のカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物の使用方法の一例について説明する。

ガラス又は固体撮像素子等の基板上の公知の

本発明の光重合性樹脂組成物は、カラーフィルター保護膜以外にカラーフィルター R、G、B 用樹脂、ソルダーレジスト等に使用することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1～4

表-1 に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってカラーフィルター保護膜用光重合性樹脂組成物を配合し、これをガラス板上にスピンコートにより 1～3 μm の膜厚で塗布後、塗膜を 70℃ で 30 分間乾燥し、ネガフィルムを塗膜に直接接触させないようにして当て、5 KW 超高压水銀灯を使用して紫外線を照射し、次いで、塩化メチレンで塗膜の未照射部分を溶解除去し、現像性について評価した。(溶解速度の早いものは○、溶解しないか又はきわめて溶解速度の遅いものを×として表した。)

次いで 180℃ で 1 時間の間、加熱硬化を行

方法によりゼラチン、グルーなどの天然高分子又はアクリル樹脂等の合成高分子からなる感光性組成物を、スピンコート等の方法で塗布し、パターン化し、染色することにより形成されたカラーフィルター上に本発明の組成物を印刷あるいはスピンコート等の方法により塗布し、常温～80℃で乾燥して溶剤を除去し、次いで、ネガマスクを接触させ、紫外線を照射し、塗膜を硬化させ、次いで、塩化メチレン等の有機溶剤で塗膜の未照射部分を溶解除去し、次いで、必要に応じて 150～200℃で加熱することによって、パターン形成された保護膜(硬化膜)を有するカラーフィルターを得ることができる。本発明の組成物から得られた硬化膜は、カラービデオカメラ、液晶カラーTV等に用いられるカラーフィルターの保護膜として特に好適である。

本発明の組成物を用いた場合、微細パターンの形成が容易で、その硬化物(硬化膜)は耐熱性、密着性に優れている。

なった。

次に、加熱硬化したものを 250℃ で 1 時間乾燥器中に放置した後、ガラス板上に形成された硬化物(硬化膜)の耐熱性、密着性(初期)について評価し、又、更に 100℃ の熱水中に 1 時間放置した後の密着性(熱水処理後)についても評価した。

評価の方法は次に示す。

(耐熱性)

○ …… 硬化膜の着色なし、外觀異常なし。

△ …… “ がややみられる。

× …… 硬化膜の着色が強い。

(密着性)

硬化膜に切目を入れて 1 辺 1 mm の正方形の小片を 100 個刻み、その表面にセロハンテープをはり付けて直ちにはがした。そのとき残った硬化膜小片の数の多少によって表す。その数の多いものほど密着性にすぐれている。

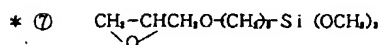
表-1

	実施例				
		1	2	3	4
(A) 成分	F-1 F-2 F-3 F-4	30	40	50	20 40
(B) 成分	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{F}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{F}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	70	60	30	20
(C) 成分	イルガキュア-907	5	5	5	5
(D) 成分	SP-170	2	2	1	2
取混ぜ	エチルセロソルブアセテート シランカップリング剤 エポキシ硬化剤	400 1 1	400 1 1	400 1 2	400 1 1
製造者	旭電化	00	00	00	00
性状	無色透明	100	100	100	100
初期硬化	無水処理後	99	100	100	100

注)

- * ① F-1 : 根上工業(株)製、グリシジルメタクリレートとパーフロロオクチルアクリレートの共重合体、粉末、エポキシ当量 300。
- * ② F-2 : 根上工業(株)製、グリシジルメタクリレートとオクタフルオロペンチルメタクリレートの共重合体、粉末、エポキシ当量 300。
- * ③ F-3 : 根上工業(株)製、グリシジルメタクリレートとオクタフルオロペンチルメタクリレートの共重合体、粉末、エポキシ当量 500。
- * ④ F-4 : 根上工業(株)製、グリシジルメタクリレートとパーフロロオクチルエチルアクリレートの共重合体、粉末、エポキシ 650。
- * ⑤ イルガキュア-907 : チバ・ガイギー社製、光重合開始剤
- * ⑥ SP-170 : 旭電化(株)製、光カチオン

重合触媒、プロピレンカーボネート 50%希釈品)



* ⑧ 1-フェニル-2-メチルイミダゾール
(発明の硬化)

本発明の光重合性樹脂組成物を用いると、微細パターン化が可能で、その硬化膜は、高温に放置しても着色が少なく、又、密着性に優れたカラーフィルター保護膜用に適する。

特許出願人 日本化薬株式会社